

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-298052

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. H01L 35/32
H01L 35/20
H01L 35/34

(21)Application number : 10-097603 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

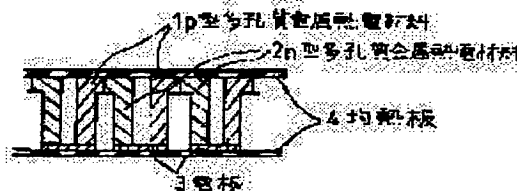
(22)Date of filing : 09.04.1998 (72)Inventor : SUENAGA SEIICHI
INAGAKI HIROTAKE
SHIMAMURA KEIZO

(54) THERMOELECTRIC ELEMENT, THERMOELECTRIC MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric element of high heat-resistance and oxidation-resistance at high temperature, while being compact and stable with high efficiency.

SOLUTION: This thermoelectric element comprises thermoelectric element materials 1 and 2 of a porous metal and an electrode 3 of porosity 5% or less, which is formed at least at one end surface among the high-temperature side or low-temperature side joint part of thermoelectric material. The thermoelectric material is preferably comprises such metal materials as an electromotive force which is generated when temperature distribution is produced within the material, and is a porous body of open porosity 20% or less, comprising the dispersing agent which is dispersed in the material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of

R2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-298052

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 L 35/32

H 0 1 L 35/32

A

35/20

35/20

35/34

35/34

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-97603

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(22) 出願日 平成10年(1998)4月9日

(72) 発明者 末永 誠一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 稲垣 浩貴

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 島村 慶三

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

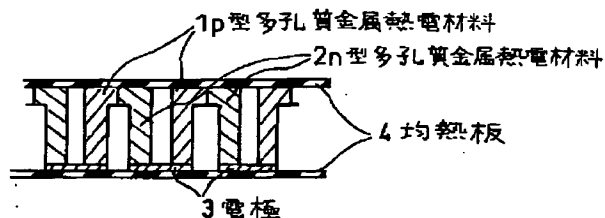
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 熱電素子、熱電材料及び熱電材料の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温で高い耐熱性・耐酸化性を示し、コンパクトで安定して高効率の熱電素子を提供する。

【解決手段】 多孔質金属で形成された熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率5%以下の電極3とを備えることを特徴とする熱電素子。また、材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、開気孔率が20%以下の多孔質体である。また、材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、この材料中に分散した分散材を含有している。また、熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率5%以下の電極とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質金属で形成された熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率 5% 以下の電極とを備えることを特徴とする熱電素子。

【請求項 2】 材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、開気孔率が 20% 以下の多孔質体であることを特徴とする熱電材料。

【請求項 3】 材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、この材料中に分散した分散材を含有していることを特徴とする熱電材料。

【請求項 4】 請求項 2 乃至 3 記載の熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率 5% 以下の電極とを備えることを特徴とする熱電素子。

【請求項 5】 熱電材料の原料となる金属元素の酸化物を 2 種類以上混合する混合工程と、混合した酸化物を焼結する焼結工程と、前記混合工程及び前記焼結工程の少なくとも一方に挿入し、酸化物を還元する工程とを備えることを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項 6】 プラズマ溶射法により熱電材料の原料となる金属粉末を多孔質状に成膜する工程を備えることを特徴とする熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱を電気エネルギーに変換する熱電材料、特に、多孔質金属熱電材料、この多孔質金属熱電材料を使用した多孔質金属熱電素子及び多孔質金属熱電材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】地球温暖化等の環境問題を受けて、世の中では省エネルギー・クリーンエネルギー等の問題が重要になってきている。高温源と低温源の温度差を電気エネルギーに変換する、いわゆるゼーベック効果を利用する熱電発電は、炭酸ガス等の排ガスを発生させずどこでも簡単に設置できることから環境に悪影響を与えない発電として注目されている。

【0003】熱電材料の性能は、物質の熱起電力、電気抵抗、熱伝導率の三つの特性の組み合わせで式 (1) で現すことができる。

$$Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa) \quad \cdots (1)$$

ここで、Z：熱電性能指数 (K^{-1})、 α ：熱起電力 ($\mu V/K$)、

ρ ：電気比抵抗 ($\Omega \cdot cm$)、 κ ：熱伝導率 ($W/(cm \cdot K)$)

さらに、実際は、Z に温度差 (ΔT) をかけて無次元化した値 ZT を使う。

【0004】式 (1) から分かる様に、高い性能を達成するためには高い熱起電力、低い電気抵抗、低い熱伝導率を併せ持つことが必要で、さらに発電としては温度差

が大きいことが高効率につながる。

【0005】一般に熱電材料として利用が検討されているものは、Si、Ge、In、Sb、Te、Bi 等の元素を主成分とする半導体熱電材料が中心である。しかし、半導体熱電材料は金属熱電材料と比較して、電気抵抗が大きく、さらに一般的に耐酸化性に乏しく高温の熱源を利用した発電には向かないという問題がある。

【0006】一方、熱電対材料に代表される金属熱電材料は、電気抵抗が小さく耐酸化性にも優れているが、熱起電力が小さく、熱伝導率が大いという問題がある。この中で特に熱起電力の問題は、式 (1) より分かる様に熱電材料の性能に二乗で効いてくることから金属熱電材料の実用上最大の問題である。

【0007】以上述べた様に、半導体熱電材料・金属熱電材料のいずれもがその特性上に問題点を有することから、性能の高い熱電材料が無いという問題点がある。一方、高効率で無駄の無い発電を行うためには、余剰の高温と低温の熱源を確保することが重要である。この見地からは、ごみ焼却炉等の捨てられている熱を利用することが近年注目されているが、この場合、冷却源が無いので、熱伝導率が低い半導体熱電材料しか適用できない。しかし、半導体熱電材料では、高温耐酸化性・高温強度等の問題から、高温側の温度を高くできない。

【0008】そこで、水・空気等により強制冷却することにより高温安定性に優れた金属熱電材料等の適用も検討されたが、従来の金属熱電材料では、熱起電力が低く出力が大きく取り出せないという問題がある。さらに、従来の金属熱電材料では、金属熱電材料の特性以外に高温強度が低いという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来の熱電材料と熱電発電に関する問題を解決するためになされたものである。すなわち、発電効率が高く、耐酸化性に優れている金属熱電材料と、この金属熱電材料を使って、発電効率の高い熱電素子を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、多孔質金属よりなる熱電材料を用いた熱電素子である。多孔質金属熱電材料を用いると、通常の凝固金属熱電材料を用いた場合より、熱電材料に温度差が付けやすく、熱起電力が大きくとれる。

【0011】すなわち、金属熱電材料の欠点である、熱起電力の低さと熱伝導率の高さを改善することによって、発電効率の高い多孔質金属熱電材料を提供するものである。

【0012】従って、第 1 の発明は、多孔質金属で形成された熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率 5% 以下の電極とを備えることを特徴とする熱電素子である。

【0013】本発明者らは、電極の気孔率が5%を超えると、この電極の熱伝導が急激に悪くなるを見出した。このため、この電極での熱損失が非常に大きくなり、熱電材料に温度差をつけにくくなる。

【0014】第1の発明は、電極での熱伝導を良くし、この電極での熱損失を軽減することによって、熱電材料に温度差をつけやすくなり、発電効率を高めるという作用・効果を有する。

【0015】尚、上述した電極は、その内部に気孔が少ないため、電気抵抗が小さく、及び、熱流体等が熱電材料へ侵入するのを防ぎ、熱電材料に温度差をつけやすい。従って、発電効率を高めることができる。

【0016】第2の発明は、材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、開気孔率が20%以下の多孔質体であることを特徴とする熱電材料である。

【0017】この第2の発明によれば、多孔質金属熱電材料中の開気孔は必要以上に多くないことが好ましい。なぜなら、材料の強度が低下し接合部の界面強度等を維持するのが困難だからである。この点から材料内を貫通する連続孔はできるだけ少ない方が好ましい。

【0018】さらに、この第2の発明の作用・効果は、材料の開気孔率が20%以下である時に材料の電気的特性・機械的特性ともに良好に維持できる。なぜなら、開気孔率が20%を超えると、電極接合部等の界面において、ろう付け法などにより接合を行なう場合には、ろう材が材料中に進入し、電気的短絡が起こるからである。

【0019】第2の発明の材料としては、更に、閉気孔のみから構成される多孔質金属熱電材料でも良い。この場合、この材料の開気孔率は0.1%以上20%以下であることが好ましい。なぜなら、熱流体等が熱電材料へ侵入するのを防ぎ、熱電材料に温度差をつけやすいからである。

【0020】第3の発明は、材料内に温度分布が生じることで起電力を発生させる金属材料からなり、この材料中に分散した分散材を含有していることを特徴とする熱電材料である。

【0021】第3の発明の作用・効果は、多孔質金属熱電材料の熱起電力が上がることである。第4の発明は、第2乃至第3の発明に記載の熱電材料と、この熱電材料の高温側もしくは低温側の接合部のうち少なくとも一方の端面に形成された気孔率5%以下の電極とを備えることを特徴とする熱電素子である。

【0022】第5の発明は、熱電材料の原料となる金属元素の酸化物を2種類以上混合する混合工程と、混合した酸化物を焼結する焼結工程と、前記混合工程及び前記焼結工程の少なくとも一方に挿入し、酸化物を還元する工程とを備えることを特徴とする熱電材料の製造方法である。

【0023】この第5の発明の作用・効果は、多孔質金

属熱電材料を構成する金属元素の酸化物を混合・焼結する過程のいずれかに還元過程を挿入することによって、粒径の制御が容易になるので、気孔の制御が容易になり、目的とする多孔質金属熱電材料を作成することである。

【0024】尚、還元過程は焼結直前に行うのが最も好ましい。還元してから焼結するまでに、再び酸化する可能性があるからである。焼結時の温度、時間及びプレス圧力によって、金属熱電材料中の気孔率を制御することが可能である。

【0025】第6の発明は、プラズマ溶射法により熱電材料の原料となる金属粉末を多孔質状に成膜する工程を備えることを特徴とする熱電材料の製造方法である。この第6の発明の作用・効果は、Ar等の不活性雰囲気下でプラズマ溶射を行う方法を用いることによって、減圧プラズマ溶射法を使わなくとも大気酸化による影響を極力低減でき、減圧プラズマ溶射法では作成することが困難な気孔率の大きい皮膜を作成することができ、十分な気孔率を得ることができる。

【0026】プラズマ溶射法を用いる場合は、金属熱電材料の粉末と同時にこの粉末とは異なる分散材も混合させて溶射することが好ましい。これによって焼結温度が高くなるため、発電時の金属熱電材料の焼結・粒成長を抑制し、特性低下を極力低減できるからである。

【0027】このプラズマ溶射法を用いると、数十ミクロンの金属膜を熱電素子として使えるため、通常の金属を切削して作成した熱電素子に比べ、同じ熱電装置の厚さで直列ターン数をかせげるので、起電力を大きくとれる。これによって、熱電装置のコンパクト化が可能になる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の第1の実施形態である多孔質金属熱電素子を用いた熱電装置の素子接合部の概略図である。ここでは、p型多孔質金属熱電材料1とn型多孔質金属熱電材料2の接合部の一つには、気孔率5%以下の電極板3を用いている。この接合によれば、電極での熱伝導が良いため、この電極での熱損失が軽減される、従って、熱電材料に温度差をつけやすくなり、発電効率を高めることができる。

【0029】尚、上述した電極は、その内部に気孔が少ないため、電気抵抗が小さく、及び、熱流体等が熱電材料へ侵入するのを防ぎ、熱電材料に温度差をつけやすい。従って、発電効率を高めることができる。

【0030】具体的には、溶融・凝固法により作製した純度99%以上の金属材料を挙げることができる。電極板3の接合には、ろう付け法、固相接合法等を使うことができる。この際、多孔質金属熱電材料に貫通孔があると、ろう付け時にろう材が内部浸透し、電気的短絡となる危険性がある。ろう材としては、Ag-Cu共

晶ろう材、Ag-Cu-Ti等の活性金属ろう材等を用いることができる。

【0031】さらに、図1では、電極板3の外側に均熱板4を設けている。均熱板4としては、電気的に絶縁性があり、熱伝導率が高いものが好ましい。例えば、SiC、AlN等である。この均熱板4によって、各熱電素子の高温側の接合部において温度が一定になり、また、各熱電素子の低温側の接合部において温度が一定になり、発電効率が上がる。

【0032】図2は、p型多孔質金属熱電材料1とn型多孔質金属熱電材料2との接合において、低温側と高温側の両方で電極板3を用いた素子接合構造の概略図である。こうすることによって、素子全体が発電に寄与することができ、熱電素子本来の性能を100%発揮することができる。尚、電極板の外側には、前述の理由から、均熱板4を設けている。

【0033】図3は、多孔質金属熱電素子の低温側、高温側の両方での接合に電極板3を用いて、p型多孔質金属熱電材料1とn型多孔質金属熱電材料2の繰り返しターンを直列に接合し、外部電極5を接合したの熱電装置の概略図である。

【0034】多孔質金属熱電材料としては、例えば、Cu-45at%Ni、Ni-10at%Cr等が挙げられる。これらの原料粉末を所定の組成に混合するか、または、アトマイズ合金粉末を原料として用いてもよい。

【0035】さらに、原料粉末として、CuO、NiO等の金属熱電材料の構成元素の酸化物を混合した粉末を用いることもできる。この場合、焼結プロセスの前あるいは焼結プロセス中に、これら酸化物の混合粉末を還元するプロセスをいれることにより、所定の金属熱電材料を得ることができる。酸化物混合粉末を還元することによって、金属中の気孔が制御し易くなる。還元プロセスとしては、例えば、水素還元法をあげることができる。

【0036】さらに、金属粉末をスタート原料とする場合は、これらの原料粉末が混合粉末の場合、前記組成になるように粉末を秤量し、ボールミル等を用いて均一に混合する。尚、アトマイズ合金粉末の場合には、直接焼結工程に入ってもよい。

【0037】カーボン製のジグを用いて、不活性雰囲気中で高温焼結さらに、高温プレスする。この際、多孔質金属熱電材料の気孔率が目的のものとなるようにプレス圧・温度・時間等を制御する。

【0038】ここで、気孔率について説明する。気孔には、固体外部から気体や液体が進入できる開気孔と、外部と遮断されている閉気孔がある。気孔率Pとは、開気孔率 P_o と閉気孔率 P_c の和である。

【0039】 $P = P_o + P_c$ … (2)

真密度 ρ_s は、多孔質材料の質量wと気孔を含まない真の体積 V_s で式(3)から求まる。

【0040】 $\rho_s = w / V_s$ … (3)

見掛け密度 ρ_a は、w、 V_s 、及び全閉気孔の体積 V_c で式(4)から求まる。

【0041】

$$\rho_a = w / (V_s + V_c) \quad \dots (4)$$

かさ密度 ρ_b は、w、 V_s 、 V_o 及び全開気孔の体積 V_o で式(5)から求まる。

【0042】

$$\rho_b = w / (V_s + V_o + V_c) \quad \dots (5)$$

したがって、気孔率P及び閉気孔率 P_c は、式(6)、(7)から求まるので、

$$P = (1 - \rho_b / \rho_s) \times 100 \quad \dots (6)$$

$$P_c = (1 - \rho_a / \rho_s) \times 100 \quad \dots (7)$$

式(2)より、開気孔率 P_o も求まる。

【0043】また、原材料としては、分散材を混合した混合粉末を用いることもできる。分散材としては、酸化Al、酸化Mg、酸化Si等の熱膨張係数の小さいものが好ましい。分散材の体積率は0.5%以上50%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることが好ましい。

【0044】焼結後はそのままの形状でその後のプロセスへ用いても良いが、多孔質金属熱電材料を円柱・角柱状等に切り出しても良い。次に、本発明の第2の実施形態として、プラズマ溶射法を用いて作成した多孔質金属熱電素子作成方法について説明する。

【0045】図4(a)は、本発明の第2の実施形態であるプラズマ溶射法を用いて作成した、溶射多孔質金属熱電素子(以下、溶射熱電素子という)の断面図である。プラズマ溶射法としては、減圧・大気プラズマ溶射法等を用いることができる。大気プラズマ溶射法を用いる場合、アトマイズ粉末を用いることが好ましい。また、粒径は、溶射条件に依存して、完全に粉末を溶融させるものを選ぶことが好ましい。例えば、1 μ m~100 μ mの範囲の粉末を挙げることができる。

【0046】これらアトマイズ粉末をホッパーに入れ、30V~850Aの出力で溶射を行う。溶射を行う際の基板6の材料は、酸化Al、酸化Si、酸化Mg、及びアクリル系の耐熱樹脂等の電気抵抗が大きくて熱伝導率が小さいものが好ましい。多孔質金属熱電材料としては、例えば、n型多孔質金属熱電材料にCu-45at%Ni、p型多孔質金属熱電材料にNi-10at%Crを用いることができる。

【0047】p型多孔質金属熱電材料1とn型多孔質金属熱電材料2を、熱的・電気的に絶縁な絶縁層7を挟むことにより交互に積層し、端部でp型とn型の接合部を設けることにより、直列ターン数を稼ぐ。絶縁層7の材料は、基板6と同じ材料でよい。また、基板6と熱電素子である金属溶射膜との密着性を良くするため、基材6の表面にはあらかじめ、基材6と同じ材料が溶射されていることが好ましい。

【0048】また、基材6の端部には、図4(b)に示

すように、Cu等の電極が溶射熱電素子内電極8として、機械的または化学的に接合されていることが好ましい。なぜなら、これにより基材6の表裏に溶射を施すことができるからである。

【0049】図4(a)に示すように成膜し、積層した後は、図4(a)中の切断面Aの位置で端部を切り落とし、平坦な面を出す。尚、成膜時は切り落としシロを考慮して成膜する。

【0050】図5に切り出し後の溶射熱電素子の断面図を示す。次に、溶射熱電素子を接合により組み合わせ

て、さらに、均熱板及び外部電極5を接合し、図6(a)に示す溶射熱電装置を作成する。図6(b)は、溶射熱電装置内の溶射熱電素子間の接合部の拡大図である。溶射熱電素子間を溶射熱電素子外電極9によって接合している。

【0051】また、図7に示すように円柱基材10の表面に回転させながら、同様に溶射することによって円柱半径厚みが増す方向に成膜し、積層して、円柱熱電素子11を作成しても良い。その後、円柱熱電素子外電極12を作成する。尚、円柱熱電素子内電極11は溶射前に、あらかじめ円柱基材10の端部に機械的・化学的に接合している。さらに、円柱基材10の形状は、円筒であっても良い。

【0052】図8は、複数の円柱熱電素子を均熱板に接合し、均熱板に穴を開けて、リード線14をで素子間を接合した接合構造の概略図である。尚、第1、第2の実施形態の熱電装置は、当然、縦、横、厚さの3方向に重ねて使用することもできる。

【0053】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

(実施例1) 粒径 $40\mu\text{m}$ のCu-45at%Ni粉末をArアトマイズ法により作成し原料とした。

【0054】原料粉末作成後は真空炉内に移し、カーボンのジグを用いて、 900°C 1時間ホットプレスを行った。この際、 $0.2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた。このようにして、直径20mm、高さ10mmの円柱型のn型多孔質金属熱電素子を作成した。得られた多孔質金属熱電素子の気孔率を測定したところ、開気孔率が5%、閉気孔率が1%であった。

【0055】上述のn型多孔質金属熱電素子をCuを標準電極として 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、16mVであった。

(比較例1) 一方、上述のCu-45at%Niと同組成で同形状の熔融凝固合金のn型熱電素子を作成し、実施例1と同じ条件で 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、12mVであった。この金属熱電材料の相対密度は100%であった。

【0056】(実施例2) 粒径 $40\mu\text{m}$ のNi-10a

t%Cr粉末をArアトマイズ法により作成し原料とした。原料粉末作成後は真空炉内に移し、カーボンのジグを用いて、 1100°C で1時間ホットプレスを行った。この際、 $0.2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた。

【0057】このようにして、直径20mm、高さ10mmの円柱型のp型多孔質金属熱電素子を作成した。得られた多孔質金属熱電素子の気孔率を測定したところ、開気孔率が10%であり、閉気孔率が2%であった。このp型多孔質金属熱電素子をCuを標準電極として 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、12mVであった。

【0058】(比較例2) 一方、上述のNi-10at%Crと同組成で同形状の熔融凝固合金のp型熱電素子を作成し、実施例2と同じ条件で 0°C と 300°C との温度差における熱起電力を測定したところ、9mVであった。この材料の相対密度は100%であった。

【0059】(実施例3) 実施例1と実施例2に記載の多孔質金属熱電素子を用いて、図3に示すような、熱電素子の総面積が $0.25\text{m} \times 0.25\text{m} = 0.0625\text{m}^2$ 、厚さが1cmとなるような、熱電装置を作成した。発電に必要な熱電素子の有効体積は、 $0.25\text{m} \times 0.25\text{m} \times 0.01\text{m}$ とした。

【0060】こうして得られた熱電装置の整合負荷における出力を測定したところ、 0°C と 500°C の温度差における出力は1.5kWであった。この熱電装置を面積が 0.5m^2 になるように組み合わせて、ガスタービンの 500°C の排ガスと燃料のLNGとを使って発電を試みたところ、12kWの出力が取り出せた。

【0061】(比較例3) また、比較例1と比較例2で得られた金属熱電素子を用いて実施例3と同様の熱電装置を作成し、実施例3と同様の条件で発電を試みたところ、出力は6kWであった。

【0062】(実施例4) 粒径 $40\mu\text{m}$ のCu-45at%Ni粉末をArアトマイズ法により作成し原料とした。原料粉末作成後は真空炉内に移し、カーボンのジグを用いて、 900°C で1時間ホットプレスを行った。この際、 $0.1\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた。

【0063】このようにして、直径20mm、高さ10mmの円柱型のn型多孔質金属熱電素子を作成した。次に、この熱電素子の表面をレーザを用いて熔融させ、内部を密閉した。

【0064】得られた多孔質金属熱電素子の気孔率を測定したところ、閉気孔率が10%、開気孔率が1%であった。この熱電素子の 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、17mVであった。

【0065】(比較例4) 一方、上述のCu-45at%Niと同組成で同形状の熔融凝固合金の熱電素子を作成し、実施例4と同じ条件で 0°C と 300°C との温度差における熱起電力を測定したところ、12mVであった。この材料の相対密度は100%であった。

【0066】(実施例5) 粒径 $40\mu\text{m}$ の $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ (n型)と $\text{Ni}-10\text{at}\%\text{Cr}$ (p型) 粉末のArアトマイズ粉末を原料粉末として、大気プラズマ溶射装置を使い、図4に示すような構造で、酸化Si基板上にn型とp型の積層膜を層間に酸化Alの熱的・電氣的絶縁膜を挟むことにより作成し、溶射熱電素子を形成した。

【0067】溶射熱電素子層の単一層の厚さは $100\mu\text{m}$ 、溶射熱電素子の積層回数は、n型、p型それぞれ10ターンずつであった。この溶射熱電素子をCuを標準電極として 0°C と 300°C の温度を両端に付けて熱起電力を測定したところ、 270mV であった。

【0068】(比較例5) また、熔融凝固後圧延により作成した、厚さ $100\mu\text{m}$ の同一組成、同一形状のp型、n型熱電材料を積層して同一構造の熱電素子を作成して、 0°C と 300°C との温度差における熱起電力を測定したところ、 200mV であった。

【0069】(実施例6) 粒径 $30\mu\text{m}$ の $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ 粉末をArアトマイズ法により作成し原料とした。原料粉末作成後は真空炉内に移し、カーボンのジグを用いて、 900°C 5時間ホットプレスを行った。この際、 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた。

【0070】このようにして、直径 20mm 、高さ 10mm の円柱型のn型多孔質金属熱電素子を作成した。得られた多孔質金属熱電素子の気孔率を測定したところ、開気孔率が0%、閉気孔率が0.5%であった。

【0071】上述のn型多孔質金属熱電素子をCuを標準電極として 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、 15mV であった。

(比較例6) 一方、上述の $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ と同組成で同形状の熔融凝固合金のn型熱電素子を作成し、実施例6と同じ条件で 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、 11mV で有った。この金属熱電材料の相対密度は100%であった。

【0072】(実施例7) 実施例1と実施例2に記載の多孔質金属熱電素子を用いて、図3に示すような、熱電素子の総面積が $0.25\text{m} \times 0.25\text{m} = 0.0625\text{m}^2$ 、厚さが 1cm となるような、熱電装置を作成した。発電に必要な熱電素子の有効体積は、 $0.25\text{m} \times 0.25\text{m} \times 0.01\text{m}$ とした。

【0073】こうして得られた熱電装置の整合負荷における出力を測定したところ、 0°C と 400°C の温度差における出力は 1.2kW であった。この熱電装置を面積が 0.5m^2 になるように組み合わせて、ガスタービンの 500°C の排ガスと燃料のLNGとを使って発電を試みたところ、 9.6kW の出力が取り出せた。

【0074】(比較例7) また、実施例1と実施例2で得られた多孔質金属熱電素子を用いて実施例7と同様の熱電装置を作成した。この時用いた電極材は、相対密度65%の多孔質Cuで、貫通孔が存在していた。

【0075】この熱電装置を用いて実施例7と同様の条件で発電を試みたところ、出力は 8kW であった。

(実施例8) 粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ 粉末をArアトマイズ法により作成した。前記 $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ 粉末に、粒径 $1\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末を混合し、遊星ボールミルにより1日混合した。混合後の組成を測定したところ、 $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ 中に3vol%の Al_2O_3 が混合した粉末であった。

【0076】前記粉末を原料とし、真空炉内に移し、カーボンのジグを用いて、 $850^\circ\text{C}-10$ 時間ホットプレスを行った。この際、 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた。このようにして、直径 20mm 、高さ 10mm の円柱型のn型多孔質金属熱電素子を作成した。得られた多孔質金属熱電素子の気孔率を測定したところ、開気孔率が0%、閉気孔率が5%であった。

【0077】上述のn型多孔質金属熱電素子をCuを標準電極として 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、 17mV であった。

(比較例8) 一方、上述の $\text{Cu}-45\text{at}\%\text{Ni}$ と同組成で同形状の熔融凝固合金のn型熱電素子を作成し、実施例8と同じ条件で 0°C と 300°C の温度差における熱起電力を測定したところ、 12mV で有った。この金属熱電材料の相対密度は100%であった。

【0078】

【発明の効果】 本発明によれば、従来の金属熱電素子より発電効率が高く、耐酸化性に優れている多孔質金属熱電素子と、この多孔質金属熱電素子を使って、発電効率の高い熱電装置を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多孔質金属熱電素子間の接合を表す概略図である。

【図2】 本発明の多孔質金属熱電素子間の接合を表す概略図である。

【図3】 本発明の熱電装置の概略図である。

【図4】 本発明の溶射熱電素子の断面図である。

【図5】 本発明の切り出し後の溶射熱電素子の断面図である。

【図6】 本発明の溶射熱電装置の概略図である。

【図7】 本発明の円柱熱電素子の概略図である。

【図8】 本発明の円柱熱電素子の接合構造の概略図である。

【符号の説明】

- 1 p型多孔質金属熱電材料
- 2 n型多孔質金属熱電材料
- 3 電極板
- 4 均熱板
- 5 外部電極
- 6 基板
- 7 絶縁層
- 8 溶射熱電素子内電極部

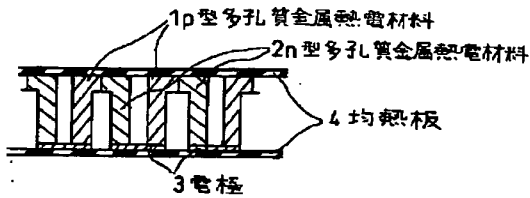
(7)

特開平11-298052

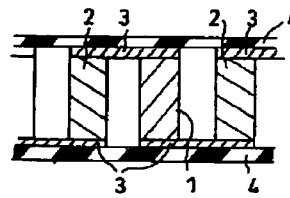
- 11
9 溶射熱電素子間電極部
10 円柱基材
11 円柱熱電素子

- 12
* 12 円柱熱電素子電極
13 円柱熱電素子間電極
* 14 リード線

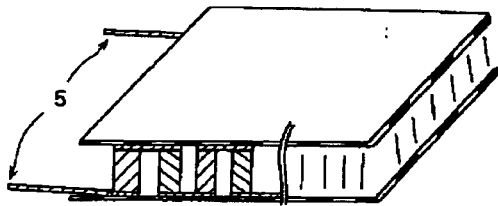
【図1】



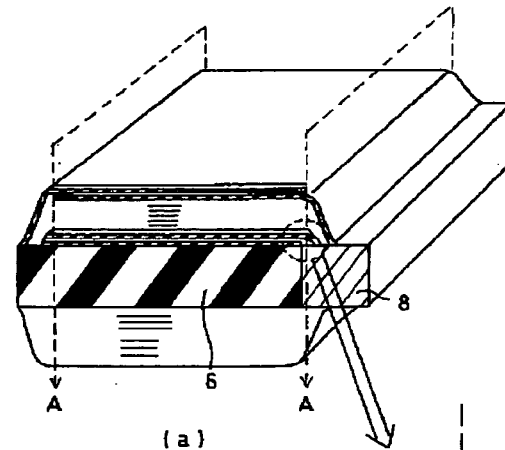
【図2】



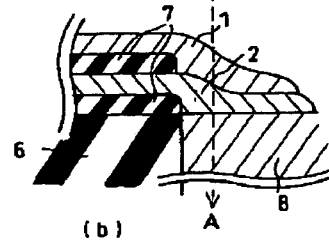
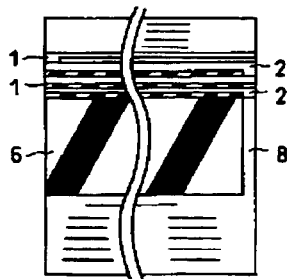
【図3】



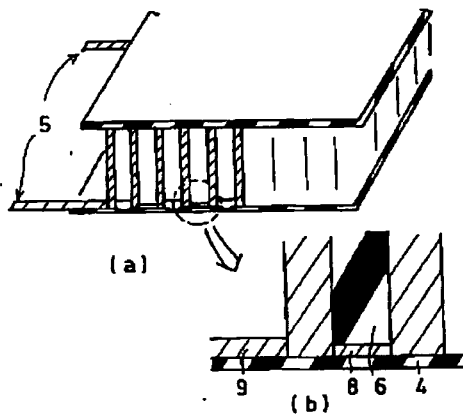
【図4】



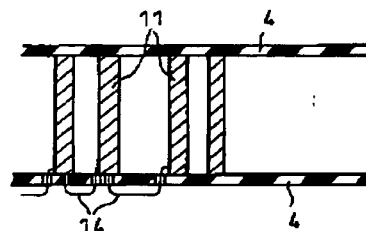
【図5】



【図6】



【図8】



(8)

特開平 1 1 - 2 9 8 0 5 2

【図 7】

